

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-029754

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.CI.

B01D 63/02

B01D 69/12

B01D 71/56

C02F 1/44

(21)Application number : 11-205239

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1999

(72)Inventor : BABA SHUNICHIRO

KUMANO ATSUO

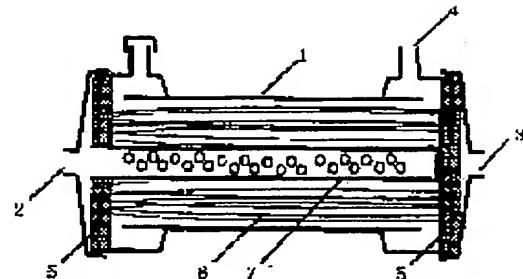
MARUI KAZUNARI

## (54) MEMBRANE MODULE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance the performance of removing a hardness component and the performance of permeating water per module volume by specifying the removal rate of calcium chloride and the volume of permeating water through a membrane module, when supplying a water solution of a specific rate calcium chloride at a specific temperature and pH value and under a specific pressure to the module.

**SOLUTION:** A water solution of 0.05 wt.% calcium chloride is supplied to a membrane module at 25° C and a pH value of 6.0 and under a pressure of 0.3 MPa to perform the membrane filtration of the water solution. In this case, the removal rate of calcium chloride is set to be 60% or more and the volume of permeating water per one liter volume of the membrane module 1 is set to be 0.7 m<sup>3</sup>/(day.liter) or more. Thus the high removal rate of a hardness component is made compatible with the high performance of permeating water. The membrane module 1 has a water supply aperture 2 formed on one side and a permeating water aperture 3 formed on the other side with a non-permeating water aperture 4 formed on the upper side. In addition, the membrane module 1 internally houses a hollow fiber nano filtering membrane 6 on the periphery and a distributing pipe 7 in the center through an adhesive resin layer 5 formed on both sides.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-29754

(P2001-29754A)

(43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51) Int.Cl.  
B 01 D 63/02  
69/12  
71/56  
C 02 F 1/44

識別記号

F I  
B 01 D 63/02  
69/12  
71/56  
C 02 F 1/44

コード(参考)  
4 D 0 0 6  
G  
K

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-205239

(22) 出願日 平成11年7月19日(1999.7.19)

(71) 出願人 000003160  
東洋紡績株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
(72) 発明者 馬場 俊一郎  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内  
(72) 発明者 熊野 淳夫  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内  
(72) 発明者 丸井 一成  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜モジュール

(57) 【要約】

【課題】 低い操作圧力で、硬度成分を除去する場合、例えば水道水圧レベルでの操作圧力で水道水を高度に処理する場合など、一般家庭のキッチン等にコンパクトに収納、設置することを可能とするため、硬度成分の高い除去性能と、膜モジュール容積当たりの高い透水性能を両立した膜モジュールを提供する。

【解決手段】 硬度成分の高い除去性能と、膜面積当たりの高い透水性能を有する膜をコンパクトに膜モジュールにすることにより、硬度成分の高い除去性能と膜モジュール容積当たりの高い透水性能を両立した膜モジュールを可能とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.05重量%の塩化カルシウム水溶液を25°C、pH 6.0、0.3 MPaの加圧下で膜モジュールに供給し、膜ろ過処理した場合、塩化カルシウムの除去率が60%以上ありかつ、該膜モジュールの容積1リットル当たりの透水流量が0.7 m³／(日・リットル)以上であることを特徴とする膜モジュール。

【請求項2】 膜モジュールの容積1リットル当たりの透水流量が1.0 m³／(日・リットル)以上である請求項1に記載の膜モジュール。

【請求項3】 膜モジュールの1本当りの透水流量が1.9 m³／(日・本)以上である請求項1または2に記載の膜モジュール。

【請求項4】 膜モジュールが中空糸膜から構成されている請求項1ないし3のいずれかに記載の膜モジュール。

【請求項5】 中空糸膜が複合中空糸膜である請求項4に記載の膜モジュール。

【請求項6】 複合中空糸膜の分離活性層が主として架橋ポリアミドからなる請求項5に記載の膜モジュール。

【請求項7】 分離膜がナノろ過膜である請求項1ないし6のいずれかに記載の膜モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、逆浸透膜やナノろ過膜など水処理用の膜モジュールに関する。より詳しくは従来の精密ろ過膜や限外ろ過膜からなる膜モジュールでは十分除去できなかった硬度成分の除去が可能であり、低圧使用でも膜モジュールの容積当たりの透水性能が高く、コンパクト性に優れた膜モジュールに関するものである。これにより得られた膜モジュールはカン水の脱塩、海水淡水化の前処理としての硬度成分除去、水溶液中の有価物の回収、食品分野での有価物の回収または脱塩、排水処理、特に、水中の不純物の分離、除去が可能である。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の低圧仕様の膜モジュールは、単位圧力差当たりの透水流量、すなわち透水性能の向上が図られ、さらなる操作圧力の低圧化が進められている。平膜の場合では、膜面積当たりの透水性能を複合膜化および複合膜構造の最適化等により膜面積当たりの透水性能を向上させることにより膜モジュール当たりの透水性能、膜モジュール容積当たりの透水性能を向上させていく。

【0003】 従来の低圧仕様の膜モジュールとして、平膜の複合膜からなるスパイラル型膜モジュールとして、東レ(株)製品(SU-610、SUL-G20)、日東電工(株)製品(ES10、ES15、NTR-7410)などが上市されている。中空糸膜からなるモジュールとしては、東洋紡績(株)製品(HA5110)な

どが上市されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このようないい市販されている膜モジュールでは、硬度成分の高い除去性能と、膜モジュール容積当たりの高い透水性能を両立するものは得られていない。水中の硬度が高すぎると下痢の原因になったり、石鹼の洗浄効果が低下したりするので好ましくない。適度な硬度の水は味をよくしたり、水道管の腐食を防ぐのに役立つとされている。膜モジュール容積当たりの透水性能が高いということは、同じ操作圧力で、同じ透水量を得る場合、モジュール容積が小さくなり、コンパクトになるということであり設置容積が小さく抑えられるという利点がある。その結果、例えば水道水圧レベルでの操作圧力で水道水を高度に処理する場合など、一般家庭のキッチン等にコンパクトに収納、設置することが可能となり、利用範囲が広がる。

【0005】 前記の現在上市されているモジュールに関しては、例えば、スパイラル型モジュールのSUL-G20、ES10、ES15や中空糸型モジュールのHA5110では、硬度成分の除去性能は十分高いが、モジュール容積当たりの透水性能は十分高いものではない。また、NTR-7410では、モジュール容積当たりの透水性能は比較的高いが、硬度成分の除去性能は低い。コンパクト性に優れてかつ、硬度成分の除去性能に優れた膜モジュールは得られていない。また、モジュール容積当たりの透水性能が高くとも、透水流量そのものがある程度以上ないと実用的ではない。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、硬度成分の除去性能と透水性能の高い分離膜をモジュール内にコンパクトに設置することにより、硬度成分の高い除去性能と、モジュール容積当たりの高い透水性能を両立した膜モジュールが可能となることを見いだし本発明に至った。

【0007】 すなわち、本発明は、下記のものである。

- ① 0.05重量%の塩化カルシウム水溶液を25°C、pH 6.0、0.3 MPaの加圧下で膜モジュールに供給し、膜ろ過処理した場合、塩化カルシウムの除去率が60%以上ありかつ、該膜モジュールの容積1リットル当たりの透水流量が0.7 m³／(日・リットル)以上であることを特徴とする膜モジュール。
- ② 膜モジュールの容積1リットル当たりの透水流量が1.0 m³／(日・リットル)以上である上記①に記載の膜モジュール。
- ③ 膜モジュールの1本当りの透水流量が1.9 m³／(日・本)以上である上記①または②に記載の膜モジュール。
- ④ 膜モジュールが中空糸膜から構成されている上記①ないし③のいずれかに記載の膜モジュール。

⑤ 中空糸膜が複合中空糸膜である上記④に記載の膜モジュール。

⑥ 複合中空糸膜の分離活性層が主として架橋ポリアミドからなる上記⑤に記載の膜モジュール。

⑦ 分離膜がナノろ過膜である上記①ないし⑥のいずれかに記載の膜モジュール。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、膜モジュールの塩化カルシウムの除去性能は低圧操作時の値であり、回収率、すなわち、供給水流量に対する透過水流量の割合\*10

$$(1 - \frac{\text{膜モジュール透過水中の塩化カルシウムの濃度}}{\text{膜モジュール供給水中の塩化カルシウムの濃度}}) \times 100 (\%)$$

【0010】本発明において、膜モジュールの容積1リットル当たりの透水流量とは、0.05重量%の塩化カルシウム水溶液を、供給圧力0.3MPa、温度25°C、pH6.0、回収率が30%の条件で測定した場合の透水流量(m³/日)を膜モジュール容積(リットル)で割った値である。この値はコンパクト性を示し、高いほど好ましく、0.7m³/(日・リットル)が好ましく、2m³/(日・リットル)がより好ましい。

【0011】また、膜モジュール容積当たりの透水性能が高いだけではなく、膜モジュール1本当たりの透水流量そのものが1.9m³/(日・本)以上あることが好ましい。この値が小さいと、使用の際、透水流量が小さいため、事前にタンク等に貯留しておく必要があり、タンク設置容積が必要となる場合がある。

【0012】膜の形状は平膜、中空糸膜など特に限定されないが、膜モジュール当たりの膜面積を大きくできる中空糸膜が好ましい。中空糸膜とは選択透過性を有する中空糸状の分離膜であり、外圧型、内圧型いずれでもかまわない。有効膜面積が大きくなる外圧型が好ましい。中空糸膜の場合にその配置方法としては平行配置、交差配置、U字型配置などがあり、必要に応じて分配管を設けたり、モジュールとしての性能が十分発現するものを選定することが可能である。

【0013】また、膜の形態としては、いわゆる非対称膜、複合膜など特に限定されないが、性能の点から複合膜が好ましく、複合中空糸膜が特に好ましい。複合中空糸膜とは、多孔質中空糸支持膜の外表面及び/または内表面に多孔質中空糸支持膜とは異なる素材からなる分離活性層を設けたものである。外表面、内表面いずれの表面に分離活性層を設けたものでもかまわないが、有効膜面積が大きくなる外表面に設けたものが好ましい。

【0014】膜の素材は特に限定されない。例えば、複合膜の場合、支持層としてポリスルホン系樹脂が好ましく、分離活性層はポリアミド系重合体が好ましい。ポリアミド系重合体は多官能性アミンと多官能性酸ハロゲン化物の界面重総合反応により得られた架橋ポリアミド重合体が特に好ましく、架橋ポリビペラジンアミド、全芳

\*は30%の場合を意味する。塩化カルシウムは分子量が111であり、この除去性能が高いほど、硬度成分の除去性能は高くなるため高いほど好ましい。70%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。

【0009】本発明において、塩化カルシウムの除去率は、供給液濃度0.05重量%、供給圧力0.3MPa、温度25°C、pH6.0、回収率が30%の条件下測定した場合の除去率であり、下記式で定義される。

#### 【数1】

香族架橋ポリアミドなどがあげられ、架橋ポリビペラジンアミドが好適である。

【0015】膜の分画領域は、硬度成分が除去できるものであれば特に限定されないが、逆浸透膜やナノろ過膜などが好ましい。特に、透水性能の面で、ナノろ過膜がより好ましい。

【0016】本発明において、膜モジュールは実使用可能な状態のもので、圧力容器を含む。圧力容器あるいはケースに外部から接続する継手は膜モジュールの容積に含めない。例えば、ケース一体型膜モジュールや膜エレメント型が挙げられる。膜エレメントの容積当たりの透水性能が高くとも、膜モジュールの容積当たりの透水性能が高くなれば、実使用上、効果は小さい。但し、膜モジュールの容積当たりの透水性能を高くするには、膜エレメントの容積当たりの透水性能を高くすることが必要である。

【0017】膜モジュールの容積当たりの透水性能を高めるためには、膜面積当たりの透水性能が高い膜を膜モジュールの容積当たり大きな膜面積となるようにモジュール化する必要がある。例えば、中空糸膜の場合は、中空糸膜の外径を小さくすることで、膜モジュールの容積当たり膜面積を大きくすることが可能であるが、中空糸膜内流動圧損が大きくなり、透水性能が低下する場合があり、最適設計が重要である。又、複合膜の場合は膜表面の薄い分離活性層を損傷させずに、コンパクトに装着しモジュール化することが肝要である。更に、膜モジュール当たりの透水流量が実使用上の水量を確保することも重要であり、そのためには、実用面を考慮した大きな膜モジュールに関して、上記のことが必要となる。

#### 【0018】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

#### 【0019】実施例1

ポリスルホン系の中空糸支持膜の外表面にビペラジンとトリメシン酸クロリドを界面重合させて得られた架橋ポリビペラジンアミドからなる分離活性層が形成されてい

る複合中空糸膜をナノろ過膜として、特開平8-281085号公報の製法に基づいて作製した。この複合中空糸膜の外径、内径はそれぞれ $350\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ であり、この複合中空糸膜の透水量、塩化カルシウム除去率はそれぞれ $0.31\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$ 、 $84.8\%$ であった。なお、この複合中空糸膜の性能は次のようにして求めた。塩化カルシウム $50\text{g}$ を $100\text{リットル}$ の純水に溶解した水溶液を複合中空糸膜の外側に操作圧力 $0.3\text{MPa}$ 、温度 $25^\circ\text{C}$ 、pH $6.0$ で供給して分画実験を行い、60分後に測定を開始し透過水の各溶質濃度を測定した。この場合の回収率すなわち供給水流量に対する透過水流量の割合は $5\%$ 以下と十分に小さいものであった。除去率は前記、(1)式で定義される。

【0020】これらの複合中空糸膜約 $22,000$ 本を多孔質芯管の回りに配置しほぼ円筒状の束にして、端部の外径 $115\text{mm}$ 、胴部の外径 $81\text{mm}$ 、長さ $395\text{mm}$ の透明なポリカーボネート樹脂製のケースに挿入し、脱水、乾燥後、遠心接着して両端部を樹脂固定した。接着樹脂はウレタン系樹脂とエポキシ系樹脂を用い、切断部がウレタン系樹脂となるようにした。1晩室温で放置後、金型を離型し、接着樹脂部を $50^\circ\text{C}$ で1時間加熱し片端部のウレタン樹脂部を切断し、中空糸膜を開口させた。この膜モジュールは外圧型中空糸膜モジュールであり、中空糸膜の開口部に透過水口を、中空糸膜の非開口部の芯管部に供給水口を有し、中空糸膜の外側の空間に連通して非透過水口が設けられている。この膜モジュールの容積は $2.7\text{リットル}$ であり、有効膜面積は約 $8\text{m}^2$ であった。

【0021】この膜モジュールに温度 $25^\circ\text{C}$ 、pH $6.0$ 、 $0.05\text{重量\%}$ の塩化カルシウム水溶液を供給水口に操作圧力 $0.3\text{MPa}$ で供給して膜濾過を行い、10分後の透過水の塩化カルシウム濃度を電気電導度計にて測定した。この場合の回収率、すなわち膜モジュールへの供給水流量に対する透過水流量の割合は $30\%$ であり、除去率は $81.0\%$ であった。また、モジュール当たりの透水量は $2.0\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{本})$ であり、モジュール容積1リットル当たりの透水量は $0.7\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{リットル})$ であった。

#### 【0022】実施例2

膜モジュールに装着する中空糸膜の本数を約 $30,000$ 本にした以外は実施例1と同様にして、膜モジュール作製し、性能評価を実施した。膜モジュールの膜面積は約 $10\text{m}^2$ であった。塩化カルシウム除去率は $82.3\%$ であり、モジュール当たりの透水量は $2.9\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{本})$ であり、モジュール容積1リットル当たりの透水量は $1.0\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{リットル})$ であった。

#### 【0023】比較例1

市販スパイラル膜モジュールSU-610(東レ(株)製)を、実施例1と同様の測定条件で性能評価を実施した。塩化カルシウムの除去率、膜モジュール当たりの透

水流は、それぞれ、 $46\%$ 、 $3.7\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{本})$ であった。膜モジュールの外径、長さ、容積はそれぞれ、 $119\text{mm}$ 、 $1117\text{mm}$ 、約 $12.4\text{リットル}$ であり、膜モジュール容積1リットルあたりの透水流は $0.30\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{リットル})$ と小さい値でありコンパクト性の面で不十分であった。

#### 【0024】比較例2

市販スパイラル膜モジュールNTR-7410(日東电工(株)製)に関して、実施例1と同様の測定条件で性能評価を実施した。塩化カルシウムの除去率、膜モジュール当たりの透水流は、それぞれ、 $4\%$ 、 $7.4\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{本})$ であった。膜モジュールの外径、長さ、容積はそれぞれ、 $119\text{mm}$ 、 $1117\text{mm}$ 、約 $12.4\text{リットル}$ であり、膜モジュール容積1リットルあたりの透水流は $0.59\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{リットル})$ と小さい値でありコンパクト性の面で不十分であり、かつ、硬度成分の除去性能も小さい値であった。

#### 【0025】比較例3

市販UF膜モジュールAIV-3010(旭化成(株)製)に関して、実施例1と同様の測定条件で性能評価を実施した。塩化カルシウムの除去率、膜モジュール当たりの透水流は、それぞれ、 $0\%$ 、 $11\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{本})$ であった。膜モジュールの外径、長さ、容積はそれぞれ、 $89\text{mm}$ 、 $1126\text{mm}$ 、約 $7\text{リットル}$ であり、膜モジュール容積1リットルあたりの透水流は $1.6\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{リットル})$ と大きい値でありコンパクト性の面では十分であるが、硬度成分の除去性能が小さいものであった。

#### 【0026】比較例4

市販中空糸膜モジュール HA5110(東洋紡績(株)製)に関して、実施例1と同様の測定条件で性能評価を実施した。塩化カルシウムの除去率、膜モジュール当たりの透水流は、それぞれ、 $91\%$ 、 $0.69\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{本})$ であった。膜モジュールの外径、長さ、容積はそれぞれ、 $140\text{mm}$ 、 $420\text{mm}$ 、約 $6.5\text{リットル}$ であり、膜モジュール容積1リットルあたりの透水流は $0.11\text{m}^3/(\text{日}\cdot\text{リットル})$ と小さい値でありコンパクト性の面では不十分であった。

#### 【0027】

【発明の効果】硬度成分の除去が可能でしかも膜モジュール容積当たりの透水性能が高いため、同じ操作圧力で、同じ透水量を得る場合、膜モジュール容積が小さくなり、コンパクトになり、設置容積が小さく抑えられる。その結果、例えば水道水圧レベルでの操作圧力で水道水を高度に処理する場合など、一般家庭のキッチン等にコンパクトに収納、設置することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の膜モジュールの一例の簡単な構成図を示す。

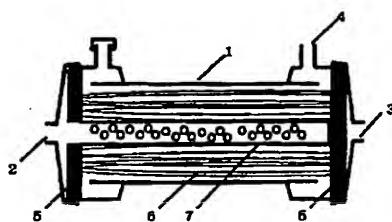
#### 【符号の説明】

- 1 : 膜モジュール  
2 : 供給水口  
3 : 透過水口  
4 : 非透過水口

- \* 5 : 接着樹脂層  
6 : 中空糸型ナノろ過膜  
7 : 分配管

\*

【図1】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4D006 GA03 HA01 JA02C MA01  
MC56 NA44 PA01 PB03 PB08  
PB27 PC52

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**